



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 233 146 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 06.03.91

⑥ Int. Cl.<sup>5</sup>: **C04B 41/00, C03C 23/00,  
C23D 5/06, C23D 13/00,  
B44C 1/00**

⑦ Anmeldenummer: 87810049.4

⑧ Anmeldetag: 28.01.87

⑨ Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern.

⑩ Priorität: 31.01.86 CH 363/86

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.08.87 Patentblatt 87/34

⑭ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
06.03.91 Patentblatt 91/10

⑮ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE-A- 3 108 404 DE-A- 3 130 214  
FR-A- 2 370 004 GB-A- 2 169 282  
US-A- 3 359 125 US-A- 3 596 045

⑰ Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel(CH)

⑱ Erfinder: Gugger, Heinrich, Dr.  
Im Marcoup 8  
CH-3286 Muntelier(CH)  
Erfinder: Herren, Fritz, Dr.  
Birkenweg 8  
CH-3186 Dürdingen(CH)  
Erfinder: Hofmann, Manfred, Dr.  
Route Bel-Air 38  
CH-1723 Marty(CH)  
Erfinder: Pugin, André, Dr.  
La Dollaz  
CH-1634 Pont-la-Ville(CH)

EP 0 233 146 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, sowie das beschriftete Material.

5 Keramische Materialien, Glasuren und Gläser werden nach konventionellen Markierverfahren, wie Ätzen, Ritzen, Gravieren, Schleifen oder Aufbringen einer Glas- bzw. Glasurfarbe, beschriftet. Dabei wird die Oberfläche des beschrifteten Materials verändert, was insbesondere beim Ätzen, Gravieren und Ritzen zur Beschädigung des Materials führen kann. Beim Aufbringen einer Glas- bzw. einer Glasurfarbe ist zudem ein zweiter Einbrennvorgang erforderlich. Die so erhaltenen Markierungen sind in Bezug auf Abriebbeständigkeit nicht immer optimal.

10 Es ist ferner bekannt, die Beschriftung von Gläsern mit einem Laser durchzuführen, wobei die bekannten Verfahren auf dem Aufschmelzen oder Entfernen von Matrixmaterial beruhen, so dass dabei die Struktur des beschrifteten Materials an der Oberfläche auch verändert wird. So wird beispielsweise in der DDR-Patentschrift Nr. 215776 vorgeschlagen, farbige Bilder auf Glas durch Laserbestrahlung zu erzeugen. Dabei wird das Glas, das mit einer einen Farbstoff enthaltenden Deckschicht versehen ist, so bestrahlt, dass der Farbstoff in das durch das Laserlicht aufgeweichte Glas diffundiert.

15 Ausserdem wird in FR-A-2 370 007 ein Verfahren zur optischen Behandlung farbiges, metallisches Silber und eine Silberhalidphase enthaltender Gläser zwecks Erzeugung farbiger und anisotroper Gläser beschrieben. Dabei können mit polarisiertem Licht, z.B. mit polarisiertem Laserlicht, dichroische und doppelbrechende Gläser hergestellt werden. Schliesslich wird in DE-A- 3 108 404 eine Maschine zum Dekorieren und Markieren von Glasartikeln mittels fokussierten Laserstrahlen beschrieben.

Es wurde nun ein direktes und einfaches Verfahren gefunden, welches die Beschriftung von keramischen Materialien, insbesondere von bereits gebrannten keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern ohne Beschädigung der Oberfläche ermöglicht.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, die mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthalten, wobei als Energiestrahler ein Laser verwendet wird, und die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert wird, wodurch an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Energiestrahlung Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder IR-Bereich liegt, und als strahlungsempfindlichen Zusatzstoff ein anorganisches Pigment verwendet, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Aufe erkennbar beschädigt wird.

30 Besonders geeignet ist das erfindungsgemässe Verfahren zur Beschriftung von keramischen Materialien und Glasuren.

Unter keramischen Materialien versteht man anorganische, nichtmetallische hochschmelzende Materialien, die in der Literatur meistens als Tonkeramik und Sonderkeramik bezeichnet sind. Beispiele hierfür sind oxdische Verbindungen in kristalliner oder glasiger Form, z.B. Alkalimetall-Erdalkalimetall-Alumino-Silikate oder -Borate, ferner nicht oxdische Verbindungen, wie Carbide, Nitride und Silicide. Für weitere Beispiele wird auf die Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 712-716 hingewiesen.

40 Glasuren sind auf einem keramischen Material aufgetragene glasartige Überzüge, deren Zusammensetzung derjenigen von Glas sehr ähnlich ist, und beispielsweise in obiger Ullmanns Enzyklopädie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 722-724, beschrieben ist. Typische Beispiele hierfür sind Glasuren, die aus Quarz, Tonerde, Alkalimetalloxiden, Erdalkalimetalloxiden, und niedrig schmelzenden Oxiden (wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$ ) als Flussmittel bestehen.

Gläser und keramische Gläser sind dem Fachmann auch wohlbekannt und beispielsweise in der oben aufgeführten Ullmanns Enzyklopädie, 4. Auflage, Bd. 12, S. 317-366, beschrieben.

Als strahlungsempfindliche Zusatzstoffe kommen anorganische Pigmente in Frage, welche vorzugsweise im nahen UV- und/oder sichtbaren oder nahen IR-Bereich absorbieren.

50 Unter nahem UV-Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,25  $\mu\text{m}$  und 0,38  $\mu\text{m}$ . Besonders geeignet sind Zusatzstoffe, die im sichtbaren Bereich absorbieren.

Beispiele von geeigneten anorganischen Pigmenten sind z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 14, S. 1-12, und in der Publikation der Dry Color Manufacturers' Association (DCMA) "Classification and Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments", Second Edition, January 1982, beschrieben. Dabei handelt es sich um "keramische Farbkörper", wie beispielsweise Verbindungen aus Oxiden verschiedener Ubergangselemente oder Verbindungen aus Oxiden der Ubergangselemente und Metalloxiden von Elementen der Hauptgruppen des Periodensystems, welche beispielsweise nach dem Spinell-Typus aufgebaut sind, ferner Verbindungen, wie Zirkonsilikat, Zirkonoxid oder

Zinnoxid, in deren Kristallgitter färbende Ionen von Uebergangsmetallen oder seltenen Erden, eingebaut sind; wie z.B. im Zirkonvanadinblau, im Zirkonpraseodymgelb, im Zinnvanadingelb und im Zirkoneisenrosa, oder die Cadmiumsulfide und -sulfoselenide, sowie um solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente beispielsweise auf Basis von Zirkonsilikat, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Quarz.

- 5 Typische keramische Farbkörper sind beispielsweise Kobaltaluminat, Pinkrot, Pinkviolett, Zinnvanadingelb, Zirkonvanadingelb, Zirkonvanadinblau, Zirkonpraseodymgelb, Zirkoneisenrosa, die beispielsweise in Zirkonsilikat, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Quarz eingeschlossenen Cadmiumsulfoselenide und Cadmiumsulfide, Kupferrot, Manganrosa, Eisenrot, die Eisenoxid-Braunpigmente, wie Eisenoxide, Eisen-Chrom-Tonerde-Spinelle, Mangan-Tonerde-Spinelle, Zink-Chrom-Spinelle, Eisen-Tonerde-Spinelle, Zink-Eisen-Spinelle, 10 Nickel-Eisen-Spinelle, Mangan-Chrom-Spinelle, Zink-Eisen-Chrom-Spinelle, Zinnoxid, Titandioxid und Titanate, wie beispielsweise Nickel-Antimon-, Chrom-Antimon- oder Mangan-Antimon-Titanat.

- Erfindungsgemäss bevorzugt sind Zirkonvanadingelb, Praseodymgelb, die Eisenoxid-Braunpigmente, wie Zink-Eisen-Chrom-Spinelle und Zirkoneisenrosa, Titandioxid, Titanate, Cadmiumsulfide und -sulfoselenide sowie solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente. Besonders bevorzugt ist Zirkoneisenrosa. 15

Der strahlungsempfindliche Zusatzstoff kann im erfindungsgemäss in Frage kommenden Material beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere aber von 1 bis 10 Gew.-%, vorliegen.

- Je nach Verwendungszweck können den erfindungsgemäss zu beschriftenden Materialien noch weitere 20 Zusätze, die dem Fachmann bekannt sind, zugefügt werden, wie beispielsweise Glasflüsse, farbige oder farblose Luster und Verflüssigungsmittel.

- Zur Beschriftung der erfindungsgemäss in Frage kommenden anorganischen Materialien werden zweckmässig energiereiche Laser-Quellen verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, 25 gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird. Geeignet sind beispielsweise Laser, die Energie bei einer Wellenlänge in nahem UV-Bereich, im sichtbaren und/oder IR-Bereich strahlen.

- Beispiele für solche Laser-Quellen sind Festkörper-Puls laser, wie Rubinlaser oder frequenzvervielfachter Nd:YAG-Laser, gepulste Laser mit Zusatzeinrichtung, wie gepulste Farbstofflaser oder Ramanshifter, 30 weiter Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen (Q-Switch, Mode-Locker), beispielsweise auf Basis von CW Nd:YAG-Lasern mit Frequenzvervielfacher, oder CW Ionen-Laser (Ar, Kr), ferner gepulste Metaldampflaser, wie beispielsweise Cu-Dampflaser oder Au-Dampflaser, oder allenfalls leistungsstarke gepulste Halbleiter-Laser, ferner gepulste Gaslaser, wie Excimer.

- Je nach eingesetztem Laser-System sind Pulsenergien bis einige Joule, Leistungsdichten bis Terawatt 35 pro cm<sup>2</sup>, Pulsbreiten bis Femto-Sekunden und Repetitionsraten bis Gigahertz möglich. Vorteilhafterweise werden Pulsenergien von Microjoule bis Joule, Leistungsdichten von Kilowatt pro cm<sup>2</sup> bis 100 Megawatt pro cm<sup>2</sup>, Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden und Repetitionsraten von Hertz bis 250 Megahertz eingesetzt.

- Bevorzugt werden Laser mit gepulstem Licht verwendet, wie beispielsweise in der nachstehenden 40 Tabelle aufgeführt. Besonders bevorzugt sind gepulste oder pulsmodifizierte frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser oder Metall-Dampflaser, wie Au- oder insbesondere Cu-Dampflaser. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge im sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich. Unter nahem IR-Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,78 µm und 2 µm.

- In der folgenden Tabelle sind einige handelsübliche Laser aufgeführt, die erfindungsgemäss in Frage 45 kommen können.

50

55

Tabelle

Art/Vertreter	Kommerzielles Beispiel	Hauptwellenlänge (Nebenwellenlängen) [nm]
<u>Festkörper-Pulslaser</u> • Rubinlaser • Nd:YAG-Laser • Alexandrit-Laser	Lasermetrics (938R6R4L-4) Quanta Ray (DCR 2A) Apollo (7562)	694 (347) 1064, (532, 355, 266) 730-780
Gepulste Laser mit <u>Zusatzeinrichtung</u> , wie • Raman-Shifter • Farbstofflaser	Quanta Ray (RS-1) Lambda Physik FL 2002	UV-IR ca. 300-1000
<u>CW-Laser mit Pulsmodifikation</u> • Nd:YAG (Q-Switch, 2 $\omega$ ) • Argon (mode-locked)	Lasermetrics (9560QTG) Spectra-Physics	532 514,5
<u>Gepulste Metall-dampflaser</u> • Cu-Dampflaser • Au-Dampflaser • Mn-Dampflaser • Pb-Dampflaser	Plasma-Kinetics 751 Plasma-Kinetics { Oxford Laser CU 25	510,578 628 534, 1290 723
<u>Halbleiter Diodenlaser</u> " Array	M/A COM Typ LD 65 STANTEL Typ LF 100	ca. 905 ca. 905
<u>Gepulste Gaslaser</u> (Excimer) • XeCl • XeF • N <sub>2</sub> • CO <sub>2</sub>	Lambda Physik EMG-103 LSI Laser Science inc., PRF 150G	308 351 337 9000-11000

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird beispielsweise mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser zwischen 0,01 und 1 Joule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergie, etwa 40 Megawatt Spitzenleistung, 6-8 Nano-Sekunden Pulsbreite und 20 Hertz Repetitionsrate (Modell Quanta Ray DCR-2 A der Firma Spectra Physics, Mountain View, California) gearbeitet.

Verwendet man einen Cu-Dampflaser (Plasma Kinetics Modell 151), so wird beispielsweise mit 250 Millijoule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergie, etwa 10 Kilowatt Spitzenleistung, 30 Nano-Sekunden Pulsbreite und 6 Kilohertz Repetitionsrate belichtet.

5 Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter, wie beispielsweise Pulsenergie und Einwirkzeit, erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Materialien.

Die optimale, zur Bestrahlung auszuwählende Wellenlänge ist diejenige, bei welcher der strahlungsempfindliche Zusatzstoff am meisten, das zu beschriftende anorganische Material dagegen am wenigsten absorbieren.

10 Zur Beschriftung mit Lasern kommen im allgemeinen drei verschiedene Verfahren in Frage: das Maskenverfahren, die linienförmige Beschriftung und das Punkt-Matrix-Verfahren. Bei den zwei letztgenannten Beschriftungsarten (dynamische Strahlführung) wird der Laser bevorzugt mit einem Laserbeschriftungssystem gekoppelt, so dass das anorganische Material mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Sonderzeichen an der Auftreffstelle des Laserstrahls beschriftet werden kann.

15 Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung und Repetitionsrate richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung und niedere Repetitionsrate, wie beim Festkörper-Pulsaser, werden bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen und schnelle Repetitionsraten beim gepulsten Metaldampflaser oder beim Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die 20 Strahlablenkung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch, mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung erlaubt eine äusserst flexible Beschriftung oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: Variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels Texteingabe 25 mit einem Bildschirmterminal, Testprogramme von Standardzeichen oder Sonderzeichen, wie Namenszüge, ferner Initialen und Widmungen, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlumerlegung, Eingabe von Messgrössen, Eingabe eines gespeicherten Programms, Linienbeschriftung oder auch Dekorationen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten technischen Produkte bzw. 30 Objekte, wie keramische Werkstücke und Träger, Gläser, keramische Gläser und Glasuren, beschriftet werden.

Typische Anwendungsbeispiele sind keramische Träger und Gehäuse von Halbleiterschaltungen, keramische Leiterplatten (Dickschicht-, Dünnschicht-, Multilayer-PC-Boards), Bauteile der Elektronik, wie Isolatio- 35 nen, mechanisch beanspruchte Hochtemperatur-Bauteile, wie im Motorenbau verwendete keramische Teile, ferner Werkzeuge für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen. Die erfindungsgemässe Verfahren ist besonders vorteilhaft für häufig wechselnde Beschriftungsvorlagen, wie bei der Kennzeichnung von kundenspezifischen elektronischen Bauteilen, bei Kleinserien oder beim Anbringen von fortlaufenden Seriennummern.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht eine direkte und rasche Markierung, welche nicht 40 verwischt werden kann und daher abrieb- und kratzfest ist. Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind ferner korrosions- und lösungsmittelbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig, gut lesbar, mit gutem Kontrast und sauberen Randzonen. Ferner werden die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des so beschrifteten Materials praktisch nicht beeinträchtigt, wie beispielsweise die mechanische Festigkeit und die chemische Resistenz.

45 Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Material ab. Sie beträgt üblicherweise bis ca. 1 mm. Das erfindungsgemäss in Frage kommende Material wird dabei weitgehendst geschont. Es sind somit Beschriftungen möglich, die keinen von Auge erkennbaren Verlust an Oberflächenglanz bewirken.

Gemäss dem vorliegenden Verfahren tritt unter Laserbestrahlung an der bestrahlten Stelle des Materials ein Farbumschlag mit einem ausgeprägten Kontrast ein. Oft entsteht ein Farbumschlag nach grau oder 50 schwarz. Es ist aber auch möglich, je nach verwendetem strahlungsempfindlichem Zusatzstoff andere Verfärbungen zu erzeugen, so beispielsweise von rot oder gelb zu braun oder grau, von rot oder gelb zu weiss, von schwarz zu weiss oder von braun zu grau oder schwarzbraun.

Ueberraschend beim erfindungsgemässen Verfahren ist, dass anorganische Pigmente, die sehr hohe Brenntemperaturen bis zu 1200°C vertragen und als gut lichtbeständig bekannt sind, bei intensiver 55 Belichtung trotzdem eine Farbänderung oder eine Ausbleichung erfahren.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile, sofern nicht anders angegeben ist, Gewichtsteile.

Beispiele

1a) Herstellung der Glasurproben: 10 g eines in nachstehender Tabelle aufgeführten anorganischen Pigmentes werden mit 90 g einer konventionellen handelsüblichen Glasur der molaren Zusammensetzung  $K_2NaO:0,22/CaO:0,39/ZnO:0,39/B_2O_3:0,23/SiO_2:2,18$ , und 55 ml Wasser während 45 Minuten in einer Kugelmühle gemischt. Die erhaltene Glasur wird dann auf eine Keramikscherbe gesprüht (Nassschichtdicke ca. 0,8 mm) und bei ca. 1060 °C während 30 Minuten eingebrannt.

Zur Herstellung der Glasur-Weissverschnitte wird gleich wie oben beschrieben verfahren, jedoch werden nur 5 g Pigment und zusätzlich noch 5 g handelsübliches Zirkon (Zirkonumsilikat) verwendet.

1b) Herstellung der Glasproben 5 g eines in nachstehender Tabelle aufgeführten anorganischen Pigmentes werden zusammen mit einer handelsüblichen konventionellen Glasfritte und einem konventionellen organischen Anmachmittel zu einer Paste verarbeitet, welche dann im Siebdruckverfahren auf eine Glasplatte gebracht und bei ca. 600 °C eingebrannt wird.

1c) Herstellung der keramischen Körper (Materialien) 3 g eines in der nachstehenden Tabelle aufgeführten anorganischen Pigments werden mit 97 g eines konventionellen keramischen Pulvers bestehend aus 58 g Feldspat, 8 g  $SiO_2$  und 33 g Tonerde trocken vermisch. Dann werden 4 g Wasser zugegeben, die Masse zur Formgebung gepresst und schliesslich bei ca. 1250 °C gebrannt.

1d) Beschriftung Die nach den obigen Verfahren 1a), 1b) und 1c) präparierten und gebrannten Proben werden im Strahlengang eines Nd:YAG-Pulslasers (Modell Quanta Ray DCR-2A der Firma Spectra Physics, Mountain View, USA) mit Lichtpulsen von 6-8 ns der Wellenlänge 0,532 µm und 250 mJ Pulsenergie bestrahlt.

Es entstehen Beschriftungen mit gutem Kontrast und dem in nachstehender Tabelle angegebenen Farbumschlag:

Tabelle

1a) Glasuren auf Keramikscherben (Grösse der Proben 7,5x7,5 cm)					
Bsp. Nr.	Verwendete Pigmente:*	DCMA- Nummer:**	Farbumschlag		
			von	nach	
1	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232	14-44-5	rosa	beige	
2	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232 (Weissverschnitt mit ZrSiO <sub>4</sub> )	14-44-5	rosa	weiss	
3	Zr-Pr-Gelb, C.I. Pigment Gelb 159	14-43-4	gelb	grau	
4	Zr-V-Gelb, C.I. Pigment Gelb 160	1-01-4	gelb	hellgrau	
5	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarzbraun	
6	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33 (Weissverschnitt mit ZrSiO <sub>4</sub> )	13-37-7	hellbraun	grau	
1b) Glasfarben auf Glasplatten (Grösse der Platten 7,5x7,5 cm)					
7	Cd-Gelb, C.I. Pigment Gelb 37	-	gelb	braun	
8	Cd-Rot, C.I. Pigment Rot 108	-	rot	grau	
9	TiO <sub>2</sub> , C.I. Pigment Weiss 6	-	weiss	grau	
10	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarz	

Keramische Körper				
Bsp. Nr.	Verwendete Pigmente:*	DCMA- Nummer:**	Farbumschlag	
			von	nach
11	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232	14-44-5	rosa	beige
12	Ti-Sb-Cr-Gelb, C.I. Pigment Gelb 24	11-17-6	braun	schwarz
13	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarz
14	Cr-Fe-Braun, C.I. Pigment Braun 35	13-33-7	dunkelbraun	beige
15	Chromoxid, C.I. Pigment Grün 17	3-05-3	grün	braun

1c)

[\*] Lieferant: Drakenfeld Colors, Firma Ciba-Geigy, Washington, PA]

[\*\*] Nummer gemäss DCMA [Classification and Description of the Mixed

Metal Oxide Inorganic Colored Pigment, Second Edition, January 1982, Arlington]

## Ansprüche

- Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, die mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthalten, wobei als Energiestrahler ein Laser verwendet wird, und die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert wird, wodurch an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man



als Energiestrahlen Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder IR-Bereich liegt, und als strahlungsempfindlichen Zusatzstoff ein anorganisches Pigment verwendet, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass keramische Materialien und Glasuren beschriftet werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Laser mit gepulstem Licht verwendet.
- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge im sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen gepulsten oder pulsmodifizierten frequenzverdoppelten Nd: YAG-Laser oder einen Metall-Dampflaser verwendet.
- 15 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoff Zirkonvanadgelb, Praseodymgelb, Zink-Eisen-ChromSpinelle, Zirkoneisenrosa, Titandioxid, Titanate, Cadmiumsulfide, Cadmiumsulfoselenide oder solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente verwendet.
- 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Zirkoneisenrosa verwendet.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das keramische Material, die Glasur, das keramische Glas oder das Glas, vorliegt.
- 25 9. Verwendung von anorganischen Pigmenten gemäß Anspruch 6 als strahlungsempfindliche Zusatzstoffe zur Laserbebeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern.

### 30 Claims

1. A method of laser marking ceramic materials, glazes, glass ceramics and glasses that contain at least one radiation-sensitive additive, a laser being used as a high-energy radiation source, and the high-energy radiation being directed onto, or if necessary focused on, the surface of the material to be marked in accordance with the form of the graphic symbol to be applied, such that a change in colour is induced at the irradiated areas, wherein the high-energy radiation used is laser light whose wavelength is in the near UV and/or visible range and/or infra-red range, and the radiation-sensitive additive used is an inorganic pigment, without causing any visually perceptible damage to the surface of the marked material.
- 35 2. A method according to claim 1 for marking ceramic materials and glazes.
3. A method according to claim 1, wherein a laser with pulsed light is used.
- 45 4. A method according to claim 1, wherein a laser beam having a wavelength in the visible and/or near infra-red range is used.
5. A method according to claim 1, wherein a pulsed or pulse-modified, frequency doubled Nd:YAG laser or a metal vapour laser is used.
- 60 6. A method according to claim 1, wherein the additive used is selected from the group consisting of zirconium vanadium yellow, praseodymium yellow, zinc iron chromium spinels, zirconium iron pink, titanium dioxide, titanates, cadmium sulfides, cadmium sulfoselenides or inclusion pigments containing such compounds.
- 55 7. A method according to claim 6, wherein zirconium iron pink is used.

8. A method according to claim 1, wherein the additive is present in an amount of 0.01 to 30% by weight, based on the ceramic material, the glaze, the glass ceramic or the glass.
9. Use of an inorganic pigment according to claim 6 as radiation-sensitive additive for the laser marking of ceramic materials, glazes, glass ceramics and glasses.

# Revendications

1. Procédé pour marquer au laser des matières ceramiques, des glaçures, des verres ceramiques et des verres qui contiennent au moins un additif photosensible, selon lequel on utilise un laser comme émetteur de rayonnement énergétique et le rayonnement énergétique est dirigé, éventuellement focalisé, suivant la forme du signe à appliquer sur la surface de la matière à marquer, et provoque ainsi un changement de couleur aux endroits touchés par le rayonnement, procédé caractérisé en ce qu'on utilise, comme rayonnement énergétique, une lumière laser dont la longueur d'onde se trouve dans le proche ultraviolet et/ou le visible et/ou l'infrarouge et, comme additif photosensible, un pigment minéral, sans que la surface de la matière marquée subisse des dommages visibles.
2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu' on marque des matières ceramiques et des glaçures.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise un laser fonctionnant par impulsions.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise un faisceau laser qui a une longueur d'onde située dans le visible et/ou dans le proche infrarouge.
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise un laser Nd:YAG à impulsions ou à impulsions modifiées et à fréquence doublée, ou un laser à vapeur métallique.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme additif, du jaune de zirconium-vanadium, du jaune de praséodyme, des spinelles de zinc-fer-chrome, du rose de zirconium-fer, du dioxyde de titane, des titanates, des sulfures de cadmium, des sulfoséléniures de cadmium ou des pigments d'inclusion contenant de tels composés.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'on utilise du rose de zirconium-fer.
8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'additif est présent en une quantité de 0.01 à 30% en poids par rapport à la matière ceramique, à la glaçure, au verre ceramique ou au verre.
9. Application de pigments minéraux selon la revendication 6 comme additifs photosensibles pour le marquage au laser de matières ceramiques, de glaçures, de verres ceramiques ou de verres.

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87810049.4

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 04 B 41/00**  
**C 03 C 23/00, C 23 D 5/06,**  
**C 23 D 13/00, B 44 C 1/00**

22 Anmeldetag: 26.01.87

30 Priorität: 31.01.86 CH 363/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.08.87 Patentblatt 87/34

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: Gugger, Heinrich, Dr.  
Im Marcoup 8  
CH-3286 Muntelier (CH)

Herrn, Fritz, Dr.  
Birkenweg 8  
CH-3186 Düringen (CH)

Hofmann, Manfred, Dr.  
Route Bel-Air 38  
CH-1723 Marly (CH)

Pugin, André, Dr.  
La Dollaz  
CH-1634 Pont-la-Ville (CH)

54 Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern.

57 Verfahren zur Laserbeschriftung von mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthaltenden keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, die mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthalten, wobei als Energiestrahlen ein Laser verwendet wird, und die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert wird, wodurch an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Energiestrahlung Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder IR-Bereich liegt, und als strahlungsempfindlichen Zusatzstoff ein anorganisches Pigment verwendet.

## Beschreibung

## Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, sowie das beschriftete Material.

5     Keramische Materialien, Glasuren und Gläser werden nach konventionellen Markierverfahren, wie Ätzen, Ritzen, Gravieren, Schleifen oder Aufbringen einer Glas- bzw. Glasurfarbe, beschriftet. Dabei wird die Oberfläche des beschrifteten Materials verändert, was insbesondere beim Ätzen, Gravieren und Ritzen zur Beschädigung des Materials führen kann. Beim Aufbringen einer Glas- bzw. einer Glasurfarbe ist zudem ein zweiter Einbrennvorgang erforderlich. Die so erhaltenen Markierungen sind in Bezug auf Abriebbeständigkeit nicht immer optimal.

10     Es ist ferner bekannt, die Beschriftung von Gläsern mit einem Laser durchzuführen, wobei die bekannten Verfahren auf dem Aufschmelzen oder Entfernen von Matrixmaterial beruhen, so dass dabei die Struktur des beschrifteten Materials an der Oberfläche auch verändert wird. So wird beispielsweise in der DDR-Patentschrift Nr. 215776 vorgeschlagen, farbige Bilder auf Glas durch Laserbestrahlung zu erzeugen. Dabei wird das Glas, das mit einem Farbstoff enthaltenden Deckschicht versehen ist, so bestrahlt, dass der Farbstoff in das durch das Laserlicht aufgeweilte Glas diffundiert.

15     Es wurde nun ein direktes und einfaches Verfahren gefunden, welches die Beschriftung von keramischen Materialien, insbesondere von bereits gebrannten keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern ohne Beschädigung der Oberfläche ermöglicht.

20     Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, die mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthalten, wobei als Energiestrahler ein Laser verwendet wird, und die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert wird, wodurch an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Energiestrahlung Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder IR-Bereich liegt, und als strahlungsempfindlichen Zusatzstoff ein anorganisches Pigment verwendet.

25     Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschriftung von keramischen Materialien und Glasuren.

30     Unter keramischen Materialien versteht man anorganische, nichtmetallische hochschmelzende Materialien, die in der Literatur meistens als Tonkeramik und Sonderkeramik bezeichnet sind. Beispiele hierfür sind oxidische Verbindungen in kristalliner oder glasiger Form, z.B. Alkalimetall-Erdalkalimetall-Alumino-Silikate oder -Borate, ferner nicht oxidische Verbindungen, wie Carbide, Nitride und Silicide. Für weitere Beispiele wird auf die Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 712-716 hingewiesen.

35     Glasuren sind auf einem keramischen Material aufgetragene glasartige Überzüge, deren Zusammensetzung derjenigen von Glas sehr ähnlich ist, und beispielsweise in obiger Ullmanns Enzyklopädie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 722-724, beschrieben ist. Typische Beispiele hierfür sind Glasuren, die aus Quarz, Tonerde, Alkalimetalloxiden, Erdalkalimetalloxiden, und niedrig schmelzenden Oxiden (wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$ ) als Flussmittel bestehen.

40     Gläser und keramische Gläser sind dem Fachmann auch wohlbekannt und beispielsweise in der oben aufgeführten Ullmanns Enzyklopädie, 4. Auflage, Bd. 12, S. 317-366, beschrieben.

Als strahlungsempfindliche Zusatzstoffe kommen anorganische Pigmente in Frage, welche vorzugsweise im nahen UV- und/oder sichtbaren oder nahen IR-Bereich absorbieren.

45     Unter nahem UV-Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,25  $\mu\text{m}$  und 0,38  $\mu\text{m}$ . Besonders geeignet sind Zusatzstoffe, die im sichtbaren Bereich absorbieren.

Beispiele von geeigneten anorganischen Pigmenten sind z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 14, S. 1-12, und in der Publikation der Dry Color Manufacturers' Association (DCMA) "Classification and Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments", Second Edition, January 1982, beschrieben. Dabei handelt es sich um "keramische Farbkörper", wie beispielsweise Verbindungen aus Oxiden verschiedener Übergangselemente oder Verbindungen aus Oxiden der Übergangselemente und Metalloxiden von Elementen der Hauptgruppen des Periodensystems, welche beispielsweise nach dem Spinel-Typus aufgebaut sind, ferner Verbindungen, wie Zirkonsilikat, Zirkonoxid oder Zinnoxid, in deren Kristallgitter färbende Ionen von Übergangsmetallen oder seltenen Erden, eingebaut sind, wie z.B. im Zirkonvanadinblau, im Zirkonpraseodymgelb, im Zinnvanadgelb und im Zirkon Eisenrosa, oder die Cadmiumsulfide und -sulfoselenide, sowie um solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente beispielsweise auf Basis von Zirkonsilikat, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Quarz.

50     Typische keramische Farbkörper sind beispielsweise Kobaltaluminate, Pinkrot, Pinkviolett, Zinnvanadgelb, Zirkonvanadgelb, Zirkonvanadinblau, Zirkonpraseodymgelb, Zirkon Eisenrosa, die beispielsweise in Zirkonsilikat, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Quarz eingeschlossenen Cadmiumsulfoselenide und Cadmiumsulfide, Kupferrot, Manganrosa, Eisenrot, die Eisenoxid-Braunpigmente, wie Eisenoxide, Eisen-Chrom-Tonerde-Spinelle, Mangan-Tonerde-Spinelle, Zink-Chrom-Spinelle, Eisen-Tonerde-Spinelle, Zink-Eisen-Spinelle, Nickel-Eisen-Spinelle, Mangan-Chrom-Spinelle, Zink-Eisen-Chrom-Spinelle, Zinnoxid, Titandioxid und Titanate, wie beispielsweise Nickel-Antimon-, Chrom-Antimon- oder Mangan-Antimon-Titanat.

Erfindungsgemäss bevorzugt sind Zirkonvanadgelb, Praseodymgelb, die Eisenoxid-Braunpigmente, wie Zink-Eisen-Chrom-Spinelle und Zirkoneisenrosa, Titandioxid, Titanate, Cadmiumsulfide und -sulfoselenide sowie solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente. Besonders bevorzugt ist Zirkoneisenrosa.

Der strahlungsempfindliche Zusatzstoff kann im erfindungsgemäss in Frage kommenden Material beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere aber von 1 bis 10 Gew.-%, vorliegen.

Je nach Verwendungszweck können den erfindungsgemäss zu beschriftenden Materialien noch weitere Zusätze, die dem Fachmann bekannt sind, zugefügt werden, wie beispielsweise Glasflüsse, farbige oder farblose Luster und Verflüssigungsmittel.

Zur Beschriftung der erfindungsgemäss in Frage kommenden anorganischen Materialien werden zweckmässig energiereiche Laser-Quellen verwendet. Dabei wird die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert, wobei an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, ohne dass die Oberfläche des beschrifteten Materials von Auge erkennbar beschädigt wird. Geeignet sind beispielsweise Laser, die Energie bei einer Wellenlänge in nahem UV-Bereich, im sichtbaren und/oder IR-Bereich strahlen.

Beispiele für solche Laser-Quellen sind Festkörper-Pulslaser, wie Rubinlaser oder frequenzvervielfachter Nd:YAG-Laser, gepulste Laser mit Zusatzeinrichtung, wie gepulste Farbstofflaser oder Ramanshifter, weiter Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen (Q-Switch, Mode-Locker), beispielsweise auf Basis von CW Nd:YAG-Lasern mit Frequenzvervielfacher, oder CW Ionen-Laser (Ar, Kr), ferner gepulste Metaldampflaser, wie beispielsweise Cu-Dampflaser oder Au-Dampflaser, oder allenfalls leistungsstarke gepulste Halbleiter-Laser, ferner gepulste Gaslaser, wie Excimer.

Je nach eingesetztem Laser-System sind Pulsenergien bis einige Joule, Leistungsdichten bis Terawatt pro  $\text{cm}^2$ , Pulsbreiten bis Femto-Sekunden und Repetitionsraten bis Gigahertz möglich. Vorteilhafterweise werden Pulsenergien von Microjoule bis Joule, Leistungsdichten von Kilowatt pro  $\text{cm}^2$  bis 100 Megawatt pro  $\text{cm}^2$ , Pulsbreiten von Micro-Sekunden bis Pico-Sekunden und Repetitionsraten von Hertz bis 250 Megahertz eingesetzt.

Bevorzugt werden Laser mit gepulstem Licht verwendet, wie beispielsweise in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Besonders bevorzugt sind gepulste oder pulsmodifizierte frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser oder Metall-Dampflaser, wie Au- oder insbesondere Cu-Dampflaser. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge im sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich. Unter nahem IR-Bereich versteht man den Bereich zwischen 0,78  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$ .

In der folgenden Tabelle sind einige handelsübliche Laser aufgeführt, die erfindungsgemäss in Frage kommen können.

Tabelle

Art/Vertreter	Kommerzielles Beispiel	Hauptwellenlänge (Nebenwellenlängen) [nm]
<u>Festkörper-Pulslaser</u> •Rubinlaser •Nd:YAG-Laser •Alexandrit-Laser	Lasermetrics (938R6R4L-4) Quanta Ray (DCR 2A) Apollo (7562)	694 (347) 1064, (532, 355, 266) 730-780
Gepulste Laser mit <u>Zusatzeinrichtung</u> , wie •Raman-Shifter •Farbstofflaser	Quanta Ray (RS-1) Lambda Physik FL 2002	UV-IR ca. 300-1000
<u>CW-Laser mit Pulsmodifikation</u> •Nd:YAG (Q-Switch, 2 $\omega$ ) •Argon (mode-locked)	Lasermetrics (9560QTG) Spectra-Physics	532 514,5
Gepulste Metall-dampflaser •Cu-Dampflaser •Au-Dampflaser •Mn-Dampflaser •Pb-Dampflaser	Plasma-Kinetics 751 Plasma-Kinetics } Oxford Laser CU 25	510,578 628 534, 1290 723
<u>Halbleiter Diodenlaser</u> " Array	M/A COM Typ LD 65 STANTEL Typ LF 100	ca. 905 ca. 905
<u>Gepulste Gaslaser</u> (Excimer) •XeCl •XeF •N <sub>2</sub> •CO <sub>2</sub>	Lambda Physik EMG-103 LSI Laser Science inc., PRF 150G	308 351 337 9000-11000

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird beispielsweise mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser zwischen 0,01 und 1 Joule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergie, etwa 40 Megawatt Spitzenleistung, 6-8

Nano-Sekunden Pulsbreite und 20 Hertz Repetitionsrate (Modell Quanta Ray DCR-2 A der Firma Spectra Physics, Mountain View, California) gearbeitet.

Verwendet man einen Cu-Dampfaser (Plasma Kinetics Modell 151), so wird beispielsweise mit 250 Millijoule pro cm<sup>2</sup> Pulsenergie, etwa 10 Kilowatt Spitzenleistung, 30 Nano-Sekunden Pulsbreite und 6 Kiloherz Repetitionsrate belichtet.

Laser mit guter Einstellbarkeit ihrer Laserparameter, wie beispielsweise Pulsenergie und Einwirkzeit, erlauben eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der zu beschriftenden Materialien.

Die optimale, zur Bestrahlung auszuwählende Wellenlänge ist diejenige, bei welcher der strahlungsempfindliche Zusatzstoff am meisten, das zu beschriftende anorganische Material dagegen am wenigsten absorbieren.

Zur Beschriftung mit Lasern kommen im allgemeinen drei verschiedene Verfahren in Frage: das Maskenverfahren, die linienförmige Beschriftung und das Punkt-Matrix-Verfahren. Bei den zwei letztgenannten Beschriftungsarten (dynamische Strahlführung) wird der Laser bevorzugt mit einem Laserbeschriftungssystem gekoppelt, so dass das anorganische Material mit beliebigen, beispielsweise in einem Computer programmierten Ziffern, Buchstaben und Sonderzeichen an der Auftreffstelle des Laserstrahls beschriftet werden kann.

Die Wahl des Lasersystems bezüglich Leistung und Repetitionsrate richtet sich grundsätzlich nach dem zur Anwendung gelangenden Beschriftungsverfahren. Hohe Leistung und niedere Repetitionsrate, wie beim Festkörper-Pulsaser, werden bevorzugt für Maskenbelichtungen angewandt. Mittlere bis kleine Leistungen und schnelle Repetitionsraten beim gepulsten Metaldampfaser oder beim Dauerstrichlaser mit Pulsmodifikationen werden bevorzugt für Beschriftungen angewandt, die eine dynamische Strahlführung erfordern. Die Strahlableitung kann beispielsweise akustooptisch, holographisch, mit Galvo-Spiegeln oder Polygon-Scannern erfolgen. Die dynamische Strahlführung erlaubt eine äusserst flexible Beschriftung oder Markierung, da die Zeichen elektronisch erzeugt werden können.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten Beschriftungsarten erhalten werden. Beispiele hierfür sind: Variable Textprogrammierung von numerischen Zeichen mittels Texteingabe mit einem Bildschirmterminal, Testprogramme von Standardzeichen oder Sonderzeichen, wie Namenszüge, ferner Initialen und Widmungen, Signete oder sich oft wiederholende Daten, fortlaufende Stückzahlenerkennung, Eingabe von Messgrössen, Eingabe eines gespeicherten Programms, Linienbeschriftung oder auch Dekorationen.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können die verschiedensten technischen Produkte bzw. Objekte, wie keramische Werkstücke und Träger, Gläser, keramische Gläser und Glasuren, beschriftet werden.

Typische Anwendungsbeispiele sind keramische Träger und Gehäuse von Halbleiterschaltungen, keramische Leiterplatten (Dickschicht-, Dünnschicht-, Multilayer-PC-Boards), Bauteile der Elektronik, wie Isolationen, mechanisch beanspruchte Hochtemperatur-Bauteile, wie im Motorenbau verwendete keramische Teile, ferner Werkzeuge für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen. Die erfindungsgemässe Verfahren ist besonders vorteilhaft für häufig wechselnde Beschriftungsvorlagen, wie bei der Kennzeichnung von kundenspezifischen elektronischen Bauteilen, bei Kleinserien oder beim Anbringen von fortlaufenden Seriennummern.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht eine direkte und rasche Markierung, welche nicht verwischt werden kann und daher abrieb- und kratzfest ist. Die erfindungsgemäss erhaltenen Markierungen sind ferner korrosions- und lösungsmittelbeständig, dimensionsstabil, deformationsfrei, licht-, hitze- und wetterbeständig, gut lesbar, mit gutem Kontrast und sauberen Randzonen. Ferner werden die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des so beschrifteten Materials praktisch nicht beeinträchtigt, wie beispielsweise die mechanische Festigkeit und die chemische Resistenz.

Die Eindringtiefe der Markierung hängt vom beschrifteten Material ab. Sie beträgt üblicherweise bis ca. 1 mm. Das erfindungsgemäss in Frage kommende Material wird dabei weitgehendst geschont. Es sind somit Beschriftungen möglich, die keinen von Auge erkennbaren Verlust an Oberflächenglanz bewirken.

Gemäss dem vorliegenden Verfahren tritt unter Laserbestrahlung an der bestrahlten Stelle des Materials ein Farbumschlag mit einem ausgeprägten Kontrast ein. Oft entsteht ein Farbumschlag nach grau oder schwarz. Es ist aber auch möglich, je nach verwendetem strahlungsempfindlichem Zusatzstoff andere Verfärbungen zu erzeugen, so beispielsweise von rot oder gelb zu braun oder grau, von rot oder gelb zu weiss, von schwarz zu weiss oder von braun zu grau oder schwarzbraun.

Ueberraschend beim erfindungsgemässen Verfahren ist, dass anorganische Pigmente, die sehr hohe Brenntemperaturen bis zu 1200°C vertragen und als gut lichtbeständig bekannt sind, bei intensiver Belichtung trotzdem eine Farbänderung oder eine Ausbleichung erfahren.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile, sofern nicht anders angegeben ist, Gewichtsteile.

#### Beispiele

1a) Herstellung der Glasurproben: 10 g eines in nachstehender Tabelle aufgeführten anorganischen Pigmentes werden mit 90 g einer konventionellen handelsüblichen Glasur der molaren Zusammensetzung K<sub>2</sub>NaO:0,22/CaO:0,39/ZnO:0,39/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,23/SiO<sub>2</sub>:2,18, und 55 ml Wasser während 45 Minuten in einer Kugelmühle gemischt. Die erhaltene Glasur wird dann auf eine Keramikscherbe gesprüht (Nassschichtdicke ca. 0,8 mm) und bei ca. 1060°C während 30 Minuten eingebrannt.

Zur Herstellung der Glasur-Weissverschnitte wird gleich wie oben beschrieben verfahren, jedoch werden nur 5 g Pigment und zusätzlich noch 5 g handelsübliches Zirkon (Zirkoniumsilikat) verwendet.

**1b) Herstellung der Glasproben**

- 5 5 g eines in nachstehender Tabelle aufgeführten anorganischen Pigmentes werden zusammen mit einer handelsüblichen konventionellen Glasfritte und einem konventionellen organischen Anmachmittel zu einer Paste verarbeitet, welche dann im Siebdruckverfahren auf eine Glasplatte gebracht und bei ca. 600°C eingebrannt wird.

10 **1c) Herstellung der keramischen Körper (Materialien)**

3 g eines in der nachstehenden Tabelle aufgeführten anorganischen Pigments werden mit 97 g eines konventionellen keramischen Pulvers bestehend aus 56 g Feldspat, 8 g SiO<sub>2</sub> und 33 g Tonerde trocken vermisch. Dann werden 4 g Wasser zugegeben, die Masse zur Formgebung gepresst und schliesslich bei ca. 1250°C gebrannt.

15

**1d) Beschriftung**

Die nach den obigen Verfahren 1a), 1b) und 1c) präparierten und gebrannten Proben werden im Strahlengang eines Nd:YAG-Pulslasers (Modell Quanta Ray DCR-2A der Firma Spectra Physics, Mountain View, USA) mit Lichtpulsen von 6-8 ns der Wellenlänge 0,532 µm und 250 mJ Pulsenergie bestrahlt.

- 20 Es entstehen Beschriftungen mit gutem Kontrast und dem in nachstehender Tabelle angegebenen Farbumschlag:

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle

1a) Glasuren auf Keramikscherben (Grösse der Proben 7,5x7,5 cm)					
Bsp. Nr.	Verwendete Pigmente:*	DCMA- Nummer:**	Farbumschlag		
			von	nach	
1	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232	14-44-5	rosa	beige	
2	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232 (Weissverschnitt mit ZrSiO <sub>4</sub> )	14-44-5	rosa	weiss	
3	Zr-Pr-Gelb, C.I. Pigment Gelb 159	14-43-4	gelb	grau	
4	Zr-V-Gelb, C.I. Pigment Gelb 160	1-01-4	gelb	hellgrau	
5	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarzbraun	
6	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33 (Weissverschnitt mit ZrSiO <sub>4</sub> )	13-37-7	hellbraun	grau	
1b) Glasfarben auf Glasplatten (Grösse der Platten 7,5x7,5 cm)					
7	Cd-Gelb, C.I. Pigment Gelb 37	-	gelb	braun	
8	Cd-Rot, C.I. Pigment Rot 108	-	rot	grau	
9	TiO <sub>2</sub> , C.I. Pigment Weiss 6	-	weiss	grau	
10	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarz	

1c)

Keramische Körper				
Bsp. Nr.	Verwendete Pigmente:*	DCMA-Nummer:**	Farbumschlag	
			von	nach
11	Zr-Fe-Rosa, C.I. Pigment Rot 232	14-44-5	rosa	beige
12	Ti-Sb-Cr-Gelb, C.I. Pigment Gelb 24	11-17-6	braun	schwarz
13	Cr-Fe-Zn-Braun, C.I. Pigment Braun 33	13-37-7	braun	schwarz
14	Cr-Fe-Braun, C.I. Pigment Braun 35	13-33-7	dunkelbraun	beige
15	Chromoxid, C.I. Pigment Grün 17	3-05-3	grün	braun

[ (\*) Lieferant: Drakenfeld Colors, Firma Ciba-Geigy, Washington, PA]

[ (\*\*) Nummer gemäss DCMA [Classification and Description of the Mixed

Metal Oxide Inorganic Colored Pigment, Second Edition, January 1982, Arlington]

# **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern, die mindestens einen strahlungsempfindlichen Zusatzstoff enthalten, wobei als Energiestrahler ein Laser verwendet wird, und die Energiestrahlung entsprechend der Form des aufzubringenden Schriftzeichens auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert wird, wodurch an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Energiestrahlen Laserlicht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder IR-Bereich liegt, und als strahlungsempfindlichen Zusatzstoff ein anorganisches Pigment verwendet.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass keramische Materialien und Glasuren beschriftet werden.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Laser mit gepulstem Licht verwendet.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge im sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich verwendet.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen gepulsten oder pulsmodifizierten frequenzverdoppelten Nd: YAG-Laser oder einen Metall-Dampflaser verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzstoff Zirkonvanadgelb, Praseodymgelb, Zink-Eisen-Chrom-Spinelle, Zirkoneisenrosa, Titandioxid, Titanate, Cadmiumsulfide, Cadmiumsulfoselenide oder solche Verbindungen enthaltende Einschlusspigmente verwendet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Zirkoneisenrosa verwendet.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das keramische Material, die Glasur, das keramische Glas oder das Glas, vorliegt.
9. Verwendung von anorganischen Pigmenten gemäss Anspruch 1 als strahlungsempfindliche Zusatzstoffe zur Laserbeschriftung von keramischen Materialien, Glasuren, keramischen Gläsern und Gläsern.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 81 0049

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 370 004 (CORNING GLASS WORKS) * Ansprüche 1,4,7 *	1,4	C 04 B 41/00 C 03 C 23/00 C 23 D 5/06 C 23 D 13/00 B 44 C 1/00
P,X	GB-A-2 169 282 (VEB WARMEGERÄTE UND ARMATURENWERK) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeilen 65-73; Beispiel; Seite 2, Zeilen 8-11 *	1,2,5,6,8,9	
A	US-A-3 359 125 (F.L. BISHOP) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 61-63 *		
A	DE-A-3 130 214 (DR. J. HEIDENHAIN GmbH) * Seite 2, Zeilen 1-9 *	5	
A	DE-A-3 108 404 (VEB WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER BETRIEB WIRTSCHAFTSGLAS) * Zusammenfassung *		
A	US-A-3 596 045 (K.H. STEIGERWALD) * Zusammenfassung *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-05-1987	Erfinder DAELEMANN P.C.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
<b>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</b> <b>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</b> <b>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</b> <b>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</b>			

BEST AVAILABLE COPY